







Process for preparing tris (2-chloro isopropyl) ester of phosphoric acid

Patent number: EP0398095
Publication date: 1990-11-22
Inventor: BLOCK HANS-DIETER DR (DE); ROTH WILFRIED (DE)
Applicant: BAYER AG (DE)
Classification:
- **International:** C07F9/09
- **European:** C07F9/09A1
Application number: EP19900108481 19900505
Priority number(s): DE19893916272 19890519

Also published as:

 JP3005491 (A)
 EP0398095 (A3)
 DE3916272 (A1)
 EP0398095 (B1)

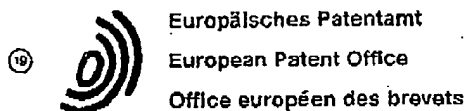
Cited documents:

 DE1290532
 DE2338138

Abstract of EP0398095

The present invention relates to a process for the preparation of tris(2-chloro(iso)propyl) phosphate by reaction of phosphorus oxychloride and propylene oxide in the final product as solvent, in which phosphorus oxychloride and propylene oxide are reacted continuously in a molar ratio of 1.00 : 3.09 to 3.25 at 80-95 DEG C in the presence of $1.7 \text{ to } 2.8 \times 10^{-3}$ mol of titanium tetrachloride and subsequent work-up takes place by successive treatment with acid, and, if desired, water, with alkali, washing with water, and, if desired, steam distillation, and drying.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



Veröffentlichungsnummer: **0 398 095 A2**

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90108481.4

(51) Int. Cl. 5: C07F 9/09

(22) Anmeldetag: 05.05.90

(52) Priorität: 19.05.89 DE 3916272

(57) Anmelder: **BAYER AG**
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(42) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.11.90 Patentblatt 90/47

(72) Erfinder: **Block, Hans-Dieter, Dr.**
Biesenbach 49
D-5090 Leverkusen 3(DE)
Erfinder: **Roth, Wilfried**
Replinghofener Strasse 21
D-5093 Burscheid(DE)

(54) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

(54) Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäure-tris(2-chlor(iso)-propyl)estern.

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäure-tris(2-chlor(iso)Propyl) ester durch Umsetzung von Phosphoroxychlorid und Propylenoxid in dem Endprodukt als Lösungsmittel, wobei man Phosphoroxychlorid und Propylenoxid im Molverhältnis 1,00 : 3,09 bis 3,25 bei 80-95 ° C in Gegenwart von 1,7 bis 2,8 · 10⁻² mol Titantetrachlorid kontinuierlich umsetzt und die anschließende Aufbereitung durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Säure, gegebenenfalls Wasser, mit Alkali, Wasserwäsche, gegebenenfalls Wasserdampfdestillation und Trocknung erfolgt.

EP 0 398 095 A2

EP 0 398 095 A2

Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäure-tris(2-chlor(iso)-propyl)estern

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäure-tris(2-chlor(iso)-propyl)estern, also einem Gemisch von Tri-Estern der Phosphorsäure mit 2-Chlorpropanol-1 und 1-Chlorpropanol-2 aus Phosphoroxychlorid und Propylenoxid.

- 5 Phosphorsäure-tris(2-chlor(iso)propylester), häufig als TCPP abgekürzt und auch im weiteren hier als TCPP bezeichnet, ist ein wertvolles und häufig eingesetztes Flammschutzmittel für Polymere, z.B. für Polyurethan- und Polyisocyanurat-Schäume. Aus diesem Grunde sind auch verschiedene Maßnahmen erarbeitet und vorgeschlagen worden, seine Synthese aus Phosphoroxychlorid und Propylenoxid zu verbessern.

- 10 Nach GB-PS 701 794 werden Phosphorsäure-tris(2-chloralkyl)ester durch Umsetzung von Phosphoroxychlorid mit Alkylenoxiden bei Temperaturen zwischen 20°C und 100°C in Gegenwart von Titan- oder Zirkonhalogeniden erhalten, wobei die Zirkon- und Titanhalogenide im Gegensatz zu den zuvor verwendeten Katalysatoren erstmals eine sichere Syntheseführung erlaubten. Farblose und ausreichend reine Präparate konnten nach der angegebenen Verfahrensweise allerdings nur durch Destillation der Rohprodukte unter technisch kaum realisierbaren Laborbedingungen im Hochvakuum erhalten werden.

- 15 Dieser Nachteil bleibt auch bestehen, wenn man die Arbeitsweise der GB-PS 885 752 verwendet und präformierte Titanester als recycelbare Katalysatoren verwendet.

- Ein in der US-PS 3 100 220 vorgeschlagenes Katalysatorsystem, eine Mischung aus Titanetetrachlorid und Phosphortrichlorid, soll gegenüber Titanetetrachlorid allein eine überragende Aktivität aufweisen und wesentlich kürzere Reaktionszeiten ermöglichen. Die besten Ergebnisse lassen sich mit diesem Katalysator-
20 system bei 55°C bis 65°C, also bei etwa 60°C erzielen; nichtsdestoweniger wird für Tris-(2-chlor(iso)-propyl)phosphat nach langer Reaktionsdauer noch eine Nachreaktionszeit von einer Stunde benötigt. Darüberhinaus ist bekannt geworden, daß aus Phosphortrichlorid gebildete Phosphorigsäuretrialkylester, hier Phosphorigsäure-tris-(2-chlorpropyl)ester, gegen Hydrolyse sehr empfindlich sind; damit wird die Stabilität des Produktes negativ beeinflusst.

- 25 Auch die in der GB-A 1 160 951 angegebene Arbeitsweise benötigt für die Umsetzung von Phosphoroxychlorid mit Propylenoxid bei 50°C vier Stunden und noch eine weitere Nachreaktionszeit von einer Stunde bei 55°C, wobei Titanetetrachlorid als Katalysator fungiert.

- A.N. Pudovik, E.M. Falzullin und G.I. Zuravlev (Zh. obshch. Khim. 36, (1966) Nr. 8, S. 1454-1459) beschreiben die Umsetzung von Phosphoroxychlorid mit Propylenoxid zu Phosphorsäure-tris(2-chlor(iso)-propyl)ester bei 40-90°C in Gegenwart von Wasser oder Salzsäure, wobei bei 40-90°C Reaktionstemperatur
30 zwischen 4 und 7 Stunden Reaktionszeit oder bei Zimmertemperatur 4 bis 6 Tage Reaktionszeit benötigt werden.

- US-PS 3 557 260 verwendet als Katalysator für die Reaktion von Phosphoroxychlorid und Propylenoxid eine Kombination der vorstehend beschriebenen Systeme, nämlich Titan in Form der Sulfate in Gemeinschaft mit Wasser. Dabei ergeben sich allerdings immer noch mehrstündige Reaktionszeiten, selbst wenn
35 bei 90°C und darüber gearbeitet wird.

- Die DE-AS 1 290 532 beschreibt ein Verfahren, welches durch eine kontinuierliche Arbeitsweise das zuvor nur schwer lösbare Problem der Wärmeabfuhr bei der Synthese der Phosphorsäure-tris-2-chloralkylester bequem zu lösen gestattet. Allerdings bedarf auch dieses Verfahren der DE-AS 1 290 532 noch
40 wenigstens 10 %iger Überschüsse an Alkylenoxid, hier Propylenoxid. Darüber hinaus betragen die Reaktionszeiten, die für die Umsetzung zu einem brauchbaren Produkt benötigt werden, zwischen zwei und zwanzig Stunden, in dem angeführten Beispiel sind es 13,5 Stunden für TCPP; bevorzugt für die Herstellung eines qualitativ besonders guten Produktes sind zwischen 5 und 10 Stunden Verweildauer im Reaktor.

- 45 Keines der Verfahren nach dem Stand der Technik ist also in der Lage, Tris-(2-chlor(iso)propyl)-phosphat aus Phosphoroxychlorid und Propylenoxid in einer für die Technik erstrebenswerten kurzen Reaktionszeit von weniger als zwei Stunden zu erzeugen, insbesondere auch nicht unter Beachtung der Randbedingungen einer kontinuierlichen Reaktionsführung bei sparsamem Einsatz der Ausgangsmaterialien und der Forderung, ein qualitativ hochwertiges Endprodukt zu erzeugen.

- 50 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Tris(2-chlor(iso)propyl)phosphat aus Phosphoroxychlorid und Propylenoxid zur Verfügung zu stellen, welches ein qualitativ hochwertiges Tris-(2-chlor(iso)propyl)phosphat in kurzer Reaktionszeit von weniger als zwei Stunden bei sparsamem Einsatz der Ausgangsmaterialien erzeugt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß Phosphoroxychlorid und Propylenoxid im Molverhältnis 1:3,09 bis 3,50, vorzugsweise bis 3,25 in Gegenwart von $1,7 \times 10^{-3}$ bis $2,8 \times 10^{-3}$ mol

EP 0 398 095 A2

Titantetrachlorid pro mol Phosphoroxychlorid bei Reaktionstemperaturen von ca. 80° C bis ca. 95° C umgesetzt werden.

Da nachgewiesen ist (DDR-Patentschrift 125 035, S. 4, Zeile 14-23), daß sich als Katalysator zugesetztes Titan-tetrachlorid in der Reaktionsmischung umsetzt und somit wahrscheinlich eines oder mehrere dieser Folgeprodukte die eigentlich katalytisch wirksame Spezies darstellen, können gleichwertig an Stelle des Titan-tetrachlorids auch dessen Umsetzungsprodukte mit den gleichzeitig in der Reaktionsmischung vorhandenen Stoffen Phosphoroxychlorid, Propylenoxid und Tris-(2-chlor(iso)propyl)phosphat in äquivalenter Menge eingesetzt werden.

Die Lösung der gestellten Aufgabe auf diesem Weg ist schon insofern überraschend, als die bisher herrschende Lehre vor Reaktionstemperaturen über 80° C warnte, so z.B. DDR-Patentschrift 125 035 (S. 1, Zeile 24; S. 3, Zeile 28 ff) mit dem Hinweis auf oberhalb 80° C auftretende Nebenreaktionen und US-PS 3 557 206 (Spalte 1, Zeile 39 ff). Deshalb ist auch bisher ein tiefer liegender Temperaturbereich bevorzugt worden, worauf US-PS 3 100 220 (Spalte 1, Zeile 54, 55) deutlich hinweist.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren einzusetzende Menge Katalysator Titan-tetrachlorid unterscheiden sich dabei nicht wesentlich von jenen Mengen, die schon bisher für diese Reaktion empfohlen worden sind; sie liegen sogar mit 0,22 bis 0,34 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes Phosphoroxychlorid, entsprechend $1,8 \cdot 10^{-3}$ bis $2,8 \cdot 10^{-3}$ mol Titan-tetrachlorid pro mol Phosphoroxychlorid am unteren Ende der früher empfohlenen Katalysatorkonzentrationen.

Für die diskontinuierliche Umsetzung von Phosphoroxychlorid mit Alkylenoxiden, so also auch mit Propylenoxid, durch Zugabe des Alkylenoxids zu vorgelegtem Phosphoroxychlorid sind schwankende Angaben zum erforderlichen Überschuß an Alkylenoxid gemacht worden, es wurde zumelst ein kleiner Überschuß für ausreichend gehalten.

In der DE-AS 290 532 ist ein Überschuß an Propylenoxid gegenüber der theoretisch erforderlichen Menge von 50 % in das kontinuierliche Verfahren eingesetzt worden, das sind 4,5 mol Propylenoxid pro 1 mol Phosphoroxychlorid. Auch wenn dieser Überschuß an Propylenoxid wieder gasförmig aus der Reaktionsmischung ausgetrieben und an anderer Stelle wieder kondensiert werden kann, ist die Kreislaufführung eines derart großen Propylenoxid-Überschusses energieintensiv und unwirtschaftlich.

Das erfindungsgemäße Verfahren kommt dagegen bei kontinuierlicher Fahrweise mit 3,09 mol Propylenoxid pro mol Phosphoroxychlorid, also mit ca. 3 % Propylenoxid-Überschuß aus. Dies ist umso erstaunlicher als unter sonst gleichartigen Bedingungen bei diskontinuierlicher Umsetzung ein höherer Propylenoxid-Überschuß benötigt wird, um ein vergleichbar hochwertiges Produkt zu erhalten.

Wie in den nachfolgenden Beispielen näher belegt wird, erweisen sich unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens Verweilzeiten zwischen 0,5 und 1,6 Stunden als ausreichend, ein qualitativ hochwertiges, also farbhelles und säurearmes Produkt Tris(2-chlor(iso)propyl)phosphat zu erzeugen.

Die Umsetzung von Phosphoroxychlorid und Propylenoxid nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann sowohl in einem einzelnen gerührten oder ungepumpten Reaktor wie auch in einer Kaskade aus hintereinandergeschalteten Reaktoren wie auch in einem geeignet ausgebildeten Reaktor mit Gegenstromführung der Reaktionskomponenten erfolgen. Die letztgenannte Arbeitsweise ist in der DE-AS 1 290 532 dargestellt. Wird in einem gerührten oder ungepumpten Reaktor gearbeitet, müssen die Vorrichtung zur Abfuhr der Reaktionswärme ausreichend groß dimensioniert sein. Vorzugsweise bildet der Wärmeaustauscher selbst den Reaktor oder einen wesentlichen Teil desselben. Werden zwei oder mehr Reaktoren hintereinandergeschaltet, kann die Vorrichtung zur Wärmeabfuhr aus den nachgeschalteten Reaktoren bei vergleichbar großer Verweilzeit deutlich kleiner gestaltet werden. Selbstverständlich ist es auch möglich, in einem ersten Reaktor nur eine teilweise Umsetzung herbeizuführen, indem beispielsweise nur eine unzureichende Menge Propylenoxid eindosiert wird, und anschließend die weitere Umsetzung in dem nachfolgenden Reaktor bzw. in den nachfolgenden Reaktoren durch Nachdosieren der Unterschußkomponente zu bewirken, jedoch sind in dieser Arbeitsweise keine besonderen Vorteile zu erkennen.

Das den Reaktionsteil verlassende rohe TCPP kann vor der weiteren Aufarbeitung durch Anlegen eines Vakuums von Leichtsiedern, wobei es sich im wesentlichen um nicht verbrauchtes Propylenoxid handelt, befreit werden. Wenn auch dieser Schritt die nachfolgende Aufarbeitung und Reinigung des Produktes erleichtert, so ist er dennoch nicht unbedingt nötig, da auch die nachfolgenden Waschstufen zu einer Zerstörung des Propylenoxids durch Hydrolyse und Acidolyse und zu dessen Entfernung aus der Produktphase führen.

Die Aufarbeitung des rohen Tris-(2-chlor(iso)propyl)phosphats erfolgt in der Reihenfolge, daß zunächst mit Lösungen starker Mineralsäuren, danach mit wäßriger Alkalimetallhydroxid-Lösung und abschließend mit Wasser gewaschen wird, sodann das gewaschene Produkt einer Wasserdampfdestillation unterworfen und zum Schluß getrocknet wird.

Die Wäsche mit Mineralsäure-Lösung dient dem Zwecke, gelöste Titan(IV)-Verbindungen aus dem

EP 0 398 095 A2

Produkt herauszulösen, wie schon in der DE-OS 2 302 843 für andere 2-Chloralkylphosphate ausgeführt. Bevorzugt dafür eingesetzte Mineralsäuren sind Salzsäure und Schwefelsäure oder eine Kombination derselben in der zeitlichen Reihenfolge Schwefelsäure und danach Salzsäure. In der wäßrigen Phase beträgt die Säurekonzentration zwischen ca. 1 mol H⁺/l und 6 mol H⁺/l, vorzugsweise zwischen ca. 3 mol H⁺/l und 5,5 mol H⁺/l. Wenn mit Säurekonzentrationen im unteren Bereich gearbeitet werden soll, muß die Säurewäsche wenigstens zweistufig, gegebenenfalls mehrstufig ausgeführt werden.

Vor dem Übergang auf die alkalische Wäsche kann gewünschtenfalls mit Wasser gewaschen werden, um den größeren Teil der im Produkt gelösten Säure auszuwaschen.

Sowohl die Wäsche mit mineralischen Lösungen wie gegebenenfalls mit Wasser erfolgen unabhängig voneinander bei Temperaturen zwischen 15°C und ca. 100°C, bevorzugt allerdings bei Temperaturen oberhalb 35°, besonders bevorzugt bei Temperaturen von ca. 60°C bis ca. 90°C.

Für die alkalische Wäsche eignen sich verdünnte Alkalimetallhydroxid-Lösungen, Erdalkalimetallhydroxid-Lösungen und alkalisch reagierende Salze der Alkalimetalle, z.B. Alkalimetallcarbonate in Lösung, grundsätzlich sind auch Amin-Lösungen einsetzbar. Bevorzugt wird Natronlauge eingesetzt. Die Konzentration des gelösten Alkalimetall- bzw. Erdalkalimetallhydroxids beträgt vorteilhafterweise zwischen 0,05 und 1,0 mol/l.

Alkalimetallsalz-Lösungen können in höherer Konzentration bis zur Löslichkeitsgrenze eingesetzt werden, die Abtrennung der wäßrigen Phase vom Produkt wird jedoch erleichtert durch Beschränkung auf Konzentrationen unter 2,0 mol/l.

Für die alkalische Wäsche werden tiefere Temperaturen als für die Wäsche mit Säure bevorzugt, geeignet sind 15°C bis 80°C für Lösungen der Hydroxide, Lösungen der Carbonate werden bis ca. 90°C eingesetzt.

Der Wäsche mit der wäßrigen Alkalimetallhydroxid-Lösung schließt sich eine Wasserwäsche an, um Reste Alkali und Alkalimetallsalze saurer Nebenprodukte und wasserlösliche Neutralstoffe zu entfernen. Das Auswaschen des gelösten Alkalis findet bei 15°C bis 100°C statt, bevorzugt oberhalb 35°, besonders bevorzugt bei ca. 60°C bis ca. 90°C.

Der Gesamtprozeß der vorgenannten Waschstufen erfolgt kontinuierlich entweder in einer Gegenstrom-Waschsäule, wobei das Produkt von oben zugegeben wird und im Gegenstrom durch die einzelnen Waschmedien, die nach unten abgestuft von der Seite eingebracht werden, geführt wird oder aber in einer Kaskade von Mixer-Settlern, wobei die einzelnen Waschschritte in beiden Verfahren auch jeweils mehrstufig ausgeführt sein können. Solche Waschverfahren sind in der DE-OS 2 338 138 beschrieben.

Das Phasenverhältnis von organischer Produktphase zu wäßriger Waschphase beträgt in den vorgenannten Waschschritten jeweils zwischen 10:1 und 1:10, vorzugsweise jedoch zwischen 3:1 und 1:2.

Das gewaschene, nunmehr von Titan und sauren Verunreinigungen befreite Tris(2-chlor(iso)propyl)-phosphat wird zur Entfernung geruchsintensiver oder zur Verfärbung neigender organischer Begleitstoffe, soweit sie bei der vorangehenden Wäsche noch nicht entfernt wurden, einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Vorzugsweise werden dabei das Produkt TCPP und der Wasserdampf im Gegenstrom zueinander geführt, indem beispielsweise das TCPP oben auf eine mit Füllkörpern oder durchlässigen Boden versehene Kolonne aufgegeben wird und von unten Wasserdampf eingeblasen wird. Das unten austretende gereinigte Produkt wird, gegebenenfalls nach Abtrennung mitgeführten Wasserdampf-Kondensats, einer raschen und schonenden Trocknung zugeführt, wobei das Wasser bis auf Restgehalte unter 0,2 %, vorzugsweise unter 0,05 %, entfernt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll anhand der folgenden Beispiele noch näher erläutert werden (%-Angaben bedeuten Gew.-%).

Beispiele

Alle Versuche wurden in einer aus drei gerührten und temperierten Reaktoren bestehenden Versuchsanlage durchgeführt. Die Reaktoren sind mit gelochten Flügelrührern und mit Edelstahl-Wärmeaustauscher-Schlangen ausgerüstet. Das Arbeitsvolumen eines jeden Reaktors beträgt 380 ml.

Phosphoroxychlorid, dem der Katalysator Titanetrachlorid bereits beigemischt ist, sowie auch Propylenoxid werden mit Teclab-Pumpen FB 411 in den 1. Reaktor gefördert. Eine Bestimmung der geförderten Mengen erfolgt vor Versuchsbeginn durch Wägung und während des Versuches durch Volumenmessung zwischen Pumpe und Reaktor.

Die Temperatur im 1. Reaktor wird dadurch gehalten, daß durch die einfließende Edelstahl-Schlange mit konstanter Geschwindigkeit temperiertes Wasser gepumpt wird; die aufgenommene Wärme wird im Thermostaten abgeführt. Die Edelstahl-Schlangen des zweiten und des dritten Reaktors werden ebenfalls

EP 0 398 095 A2

mit temperiertem Wasser beschicht, nur muß hier wegen der vernachlässigbar geringen Reaktionswärme und wegen hoher Abstrahlung geheizt werden.

Die in den angeführten Beispielen ermittelten Säuregehalte wurden in der Weise ermittelt, daß jeweils 10 ml Produkt mit 100 ml Wasser während 15 Minuten intensiv vermischt wurden und sodann der Säuregehalt der wäßrigen Phase durch Titration mit 0.1 n Natronlauge bestimmt wurde.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EP 0 398 095 A2

Beispiele 1-5:						
Die nachfolgend tabellarisch zusammengestellten Ergebnisse der Beispiele 1-5 wurden erhalten in der voranstehend beschriebenen Apparatur, wobei die mittlere Verweilzeit auf 45 Minuten pro Reaktor eingestellt wurden. Der Einsatz an Katalysat r betrug 0,0023 mol Titantrichlorid pro 1 mol Phosphoroxychlorid, aufgelöst in dem letzteren.						
Beispiel Nr.	Molverhältnis Propylenoxid: Phosphoroxychlorid	Reaktor 1 Reakt.-Temp.	Reaktor 2 Reakt.-Temp.	Säuregehalt mmol H ⁺ /l	Reaktor 3 Reakt.-Temp.	Säuregehalt Farbe
1	3,09	80° C	80° C	7 mmol/l	80° C	7 mmol/l schwach gelblich
2	3,09	90° C	90° C	6 mmol/l	90° C	6 mmol/l schwach gelblich
3	3,09	100° C	94° C	6 mmol/l	94° C	5 mmol/l stark gelb
4	3,17	80° C	80° C	8 mmol/l	80° C	5 mmol/l schwach gelblich
5	3,17	70° C schwankend	73° C	4 mmol/l	73° C	5 mmol/l schwach gelblich

EP 0 398 095 A2

Aus den aufgeführten Vergleichsbeispielen 3 und 5 ist ersichtlich, daß eine deutlich über den Temperaturbereich von 80 bis 90 °C hinausgehende Reaktionstemperatur zu stärker verfärbten Produkten führt, während eine tiefere Temperatur wie in Vergleichsbeispiel 5, in welchem 70 °C als Reaktionstemperatur angestrebt war, eine zwischen ca. 60 °C und ca. 95 °C schwankende Innentemperatur im ersten Reaktor zur Folge hat. Somit ist im letzteren Fall eine sichere Verfahrensführung nicht mehr gewährleistet.

Beispiele 6-12:

Die nachfolgend tabellarisch zusammengestellten Ergebnisse der Beispiele 6-12 werden erhalten, wenn in der oben beschriebenen Apparatur in allen drei Reaktoren eine Temperatur von 80 °C aufrechterhalten wird und dem Phosphoroxychlorid 0,023 ml Titantrichlorid pro 1 mol Phosphoroxychlorid beigelegt sind. Die mittlere Verweilzeit pro Reaktor beträgt dabei 40-45 Minuten.

Beispiele Nr.	Molverhältnis Propylenoxid: Phosphoroxychlorid	Reaktor 2 Säuregehalt mmol H ⁺ /l	Reaktor 3 Säuregehalt mmol H ⁺ /l	Farbe
6	3,34	6 mmol/l	5 mmol/l	schwach gelblich
7	3,25	5 mmol/l	6 mmol/l	schwach gelblich
8	3,17	5 mmol/l	6 mmol/l	schwach gelblich
9	3,17	8 mmol/l	5 mmol/l	schwach gelblich
10	3,08	7 mmol/l	7 mmol/l	gelblich
11	3,00	140 mmol/l	75 mmol/l	gelb
12	3,00	n.b.	88 mmol/l	gelb

Die Ergebnisse der Vergleichsbeispiele 10, 11 und 12 zeigen, daß auch beim Arbeiten im bevorzugten Temperaturbereich ein farblich befriedigendes Rohprodukt nur erhalten werden kann, wenn ein Propylenoxid : Phosphoroxychlorid-Molverhältnis von 3,08 überschritten wird. Vergleichsbeispiel 8 belegt, daß eine weitere Erhöhung dieses Molverhältnisses keinen Einfluß in Richtung auf eine Farbaufhellung und eine Minderung des Restsäuregehaltes mehr hat.

Beispiele 13-18:

Die nachfolgend tabellarisch zusammengestellten Ergebnisse der Beispiele 13-18 werden erhalten, wenn in der oben beschriebenen Apparatur in allen drei Reaktoren eine Temperatur von 80 °C aufrechterhalten wird und dem Phosphoroxychlorid 0,023 ml Titantrichlorid pro 1 mol Phosphoroxychlorid beigelegt sind. In allen Fällen wurde ein farbhelles Produkt erhalten.

Beispiel Nr.	Molverhältnis Propylenoxid: Phosphoroxychlorid	Reaktor 1 Säuregehalt	Reaktor 2 Säuregehalt	Reaktor 3 Säuregehalt	Mittlere Verweilzeit pro Reaktor
13	3,09	160 mmol/l	7 mmol/l	5 mmol/l	44 Minuten
14	3,09	135 mmol/l	6 mmol/l	6 mmol/l	22 Minuten
15	3,09	(100 mmol/l)	4 mmol/l	5 mmol/l	17 Minuten
16	3,09	7,5 mmol/l	1 mmol/l	1 mmol/l	88 Minuten
17	3,34	5 mmol/l	1 mmol/l	1 mmol/l	80 Minuten
18	3,34	9 mmol/l	1 mmol/l	1 mmol/l	60 Minuten

Die Beispiele 13-15 belegen, daß mit Verweilzeiten von zusammengekommen 34 Minuten bis 88 Minuten bereits in einer aus zwei Verweilgefäßen bestehenden Vorrichtung unter den angegebenen Bedingungen ein säurearmes und farbhelles Produkt erhalten werden kann. Darüber hinaus zeigt Beispiel 16, daß in einer aus nur einem Verweilgefäß bestehenden Apparatur ein qualitativ hochwertiges Produkt nach kurzer Verweilzeit erzeugt wird.

Aus den Vergleichsbeispielen 17 und 18 ergibt sich, daß auch bei höheren Propylenoxid-Überschüssen

EP 0 398 095 A2

bei vergleichbarer Verweilzeit in einer Ein-Reaktor-Apparatur ein qualitativ wesentlich verbessertes Produkt nicht resultiert.

5

10

15

20

25

Vergleichsbeispiele 19-22:

Propylenoxid in den angegebenen Mengen wurde zu vorgelegtem Phosphoroxychlorid (1,0 mol), das 0,023 mol Titantetrachlorid gelöst enthielt, hinzuge tropft. Dabei wurde die Temperatur der Reaktionsmischung auf 80-90 ° C durch Kühlung gehalten. Nach Zugabe des Propylenoxids innerhalb 25 Minuten wurde nach 10 Minuten auf Reaktionstemperatur gehalten.

Beispiele Nr.	Molverhältnis Propylenoxid : Phosphoroxychlorid	Säuregehalt	Farbe
19	3,00	580	gelb
20	3,09	478	gelb
21	3,17	n.b.	gelb
22	3,34	75	schwach gelblich

An diesen Beispielen wird ersichtlich, daß ansatzweiser Umsetzung von Phosphoroxychlorid und Propylenoxid zur Gewinnung eines farblosen und nur wenig Säure enthaltenden Produktes ein mindestens 10 %iger Überschuß an Propylenoxid erforderlich ist.

Beispiel 23

1 kg TCPP-Rohprodukt, hergestellt nach der Verfahrensweise von Beispiel 16, werden wie folgt aufbereitet:

Unter Rühren und im Vakuum wird das Produkt in einem Glaskolben im siedenden Wasserbad erwärmt, bis nach 30 min bei 95 ° C ein Vakuum von 25 mbar erreicht ist. Nach Belüften des Gefäßes werden 0,75 l wäßrige Salzsäure mit einem Gehalt von 4,8 mol/HCl/L, vorgewärmt auf ca. 50 ° C, hinzugefügt und bei fortgesetztem Erwärmen der Mischung wird 4 min durchgerührt und danach die Mischung zwecks Phasentrennung in einen Scheidetrichter überführt. Die abgetrennte, noch c. 80 ° C heiße organische Phase wird 3 Minuten mit 300 ml heißen Wasser durchgeföhrt und nach Phasentrennung wieder von der wäßrigen Phase abgetrennt. Die derart vorbereitete organische Phase wird nach dem Abkühlen auf 70 ° C mit 0,7 l 0,2 n Natronlauge versetzt, wobei die Temperatur der Mischung auf 60-70 ° C gehalten wird und ca. 5 Minuten durch Rühren gut durchgemischt wird. Die Phasentrennung erfolgt bei 60 ° C, im Anschluß wird die organische Phase noch zweimal bei 70 ° C mit je 1 l Wasser durchmischt und gewaschen. Die abgetrennte organische Phase wird in einem Kolben auf 120 ° C erhitzt und sodann wird ca. 20 Minuten lang ein auf ca. 120 ° C überhitzter Wasserdampf hindurchgeleitet. Aus dem Rückstand werden Reste Wasser durch Evakuieren bei 110 ° C auf 20 mbar abgezogen. Die Ausbeute beträgt 961 g Tris-(2-chlor(iso)propyl)-phosphat, das Material ist wasserklar, säurefrei und geruchlos.

Ansprüche

Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäure-tris(2-chlor(iso)propyl)ester durch Umsetzung von Phosphoroxychlorid und Propylenoxid in dem Endprodukt als Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß Phosphoroxychlorid und Propylenoxid im Molverhältnis 1,00:3,09 bis 3,50 bei 80-95 ° C, vorzugsweise bei 80-90 ° C in Gegenwart von 1,7 bis $2,8 \times 10^{-3}$ mol Titantetrachlorid pro Mol POCl_3 kontinuierlich umgesetzt werden und die anschließende Aufarbeitung durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Säure, gegebenenfalls Wasser, mit Alkali, Wasserwäsche, gegebenenfalls Wasserdampfdestillation und Trocknung erfolgt.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 398 095 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90108481.4

(51) Int. CL.5: C07F 9/09

(22) Anmeldetag: 05.05.90

(30) Priorität: 19.05.89 DE 3916272

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.11.90 Patentblatt 90/47

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 20.03.91 Patentblatt 91/12

(71) Anmelder: BAYER AG

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: Block, Hans-Dieter, Dr.
Biesenbach 49
W-5090 Leverkusen 3(DE)
Erfinder: Roth, Wilfried
Repinghofener Strasse 21
W-5093 Burscheid(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäure-tris(2-chlor(iso)-propyl)estern.

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäure-tris(2-chlor(iso)-Propyl) ester durch Umsetzung von Phosphoroxychlorid und Propylenoxid in dem Endprodukt als Lösungsmittel, wobei man Phosphoroxychlorid und Propylenoxid im Molverhältnis 1,00 : 3,09 bis 3,25 bei 80-85 °C in Gegenwart von $1,7$ bis $2,8 \cdot 10^{-3}$ mol Titantetrachlorid kontinuierlich umsetzt und die anschließende Aufbereitung durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Säure, gegebenenfalls Wasser, mit Alkali, Wasserwäsche, gegebenenfalls Wasserdampfdistillation und Trocknung erfolgt.

EP 0 398 095 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 10 8481

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.8)
D,Y	DE-B-1 290 532 (FARBWERKE HOECHST AG) * Insgesamt *	1	C 07 F 9/09
Y	DE-A-2 338 138 (FARBWERKE HOECHST AG) * Insgesamt *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.8)
			C 07 F 9/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 19 Dezember 90	Prüfer BESLIER L.M.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument S: Mitglied der gleichen Patentfamilie, überschneidendes Dokument</p>			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.